

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蒸気障壁特性を有するシリコン酸化物基薄膜を沈積せしめる方法であって、揮発した有機シリコン化合物、酸素、及び不活性ガスを含むガス流を準備する段階と、プラズマ内に取り外しできるように位置決め可能な基材を収納する予め排気した室内に、ガス流から誘導したグロー放電プラズマを確立する段階と、基材をプラズマ内に位置決めして室内の圧力を約100ミクロン以下に維持し、プラズマ内に流すガス流を制御しながらガス流の反応生成物であるシリコン酸化物の層を約1000オングストローム以下の所定の厚みで基材上に沈積せしめる段階とを具備することを特徴とする方法。

【請求項2】 ガス流内の不活性ガスが、ヘリウムまたはアルゴンを含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 有機シリコン化合物が、1、1、3、3テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、またはヘキサメチルジシランである請求項1に記載の方法。

【請求項4】 沈積せしめるシリコン酸化物が、実質的に無機質である請求項1に記載の方法。

【請求項5】 所定の厚みが、約600オングストローム以下である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 シリコン酸化物層の酸素透過率が、約 $0.1 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ となるように所定の厚みを選択する請求項1に記載の方法。

【請求項7】 シリコン酸化物層の所定の厚みが、約100乃至約400オングストロームである請求項1に記載の方法。

【請求項8】 基材が柔軟である請求項1に記載の方法。

【請求項9】 基材の厚みが約10ミル以下であり、層が酸素の透過に対して障壁を形成し、その酸素透過率が約 $0.04 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 以下である請求項8に記載の方法。

【請求項10】 ある表面を限定している柔軟なポリマ基材と、この表面によって担持されている約1000オングストローム以下の厚みの薄膜とからなり、ポリマ表面と薄膜とが一緒になって約 $0.1 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 以下の酸素ガス透過率を有することを特徴とする物品。

【請求項11】 薄膜が、実質的に無機質シリコン酸化物である請求項10に記載の物品。

【請求項12】 薄膜の厚みが、約600オングストローム以下である請求項10または11に記載の物品。

【請求項13】 薄膜の厚みが約100乃至約400オングストロームであり、透過率が約 $0.04 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 以下である請求項11に記載の物品。

【請求項14】 基材の厚みが、約1ミルまたはそれ以下である請求項10に記載の物品。

【請求項15】 基材が、ポリエチレンテレフタレートまたはポリカーボネートを含む請求項14に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン酸化物基薄膜の沈積に関し、具体的にガス透過に対して障壁となり包装応用に有用なシリコン酸化物基薄膜を基材上にプラズマ強化型沈積させることに関する。本発明は、部分的に、1989年10月24日出願の07/426,514号及び1987年7月15日出願の07/073,792号（現在は放棄）の継続である。

【従来の技術】 プラズマによるポリマ化は、種々の基材上に薄膜を形成する技術として周知である。例えば、酸素、窒素酸化物、またはアンモニアを伴って、または伴わずにシランの混合体をプラズマによってポリマ化してシリコン酸化物薄膜を形成させてきた。しかし、シランは嫌な匂いを発し、呼吸器を刺激する恐れがあり、また自然性であり、腐食性である。ある種の関心がシランから、プラズマからの有機薄膜の沈積に向けられてきた。例えば1983年シャーマ及びヤスダ著“固体薄膜、 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ ベーシに幾つかの有機シリコン化合物から薄膜を形成する方法が述べられており、その中でシリコン基ポリマを沈積させること、及び酸素ガスを添加してマグネトロンのプラズマポリマ化も述べられている。このようにして形成させた薄膜は最初の有機シリコン材料に比して炭素対シリコン比は低下しているが、それでも相当量の炭素を含んでいる。しかし、薄膜のシリコンが濃縮されているにもかかわらず、送給混合体に酸素が含まれているためにポリマの接着力が貧弱である。1985年12月10日付合衆国特許4,557,946号には、基材を加熱しプラズマ電力レベルを制御することによって有機シリコン化合物からプラズマポリマ化した被膜を作り、基材上に水分を通さない壁（水分障壁）を形成させることが記載されている。また1986年7月8日付合衆国特許4,599,678号ではグロー放電室内で有機シリコンを使用し、基材を 50°C を超える温度まで加熱して薄膜コンデンサを被膜している。

【発明が解決しようとする課題】 一般に、有機シリコンから形成される薄膜は比較的低い沈積速度で（例えばスパッタリングと比較して）形成され、軟化する傾向があり、ばやけることが多かった。また上記特許のように基材を加熱しなければならないこともある種の基材にとっては欠点である。プラズマ強化型沈積に有機シリコン化合物を使用する際の別の問題は、ポリマ化条件の変動と、沈積中に制御が失われることである。プラズマプロセスを制御するために使用される伝統的な方法は、電力、圧力及び流量を監視してプロセスを制御しようとする

るものであった。しかし、これら3つの変数は入力を表すものであり、生産中の薄膜を制御するものではない。その結果、このようなプロセスの規模を拡大することは極めて複雑になる。水、酸素、及び二酸化炭素のような蒸気に対する透過率が低い薄膜は、種々の応用において有用である。このような応用の1つは食品の包装である。若干の薄膜は、典型的には材料の複合である。例えば、1つの層が(ポリエチレンまたはポリプロピレンのような)柔軟なポリマであり、別の層がその1つの層上に被膜されているか、または1つの層と同じ広がりを持つことが多く、障壁層として役立っている。障壁層は実質的に有機物を基とするか、または実質的に無機物を基とするものとして見る事ができる。有利なことには無機質障壁被膜は、典型的に不活性である。これらの無機質被膜は、真空沈積室内で薄い層として製造することができる。例えば、1969年5月6日付合衆国特許3,442,686号に記載の包装用薄膜複合体は、真空室内において一酸化シリコンを電子ビームで蒸発させて0.2乃至2ミクロンの範囲のシリコン酸化物被膜としたものである。これらの無機質被膜は実質的に連続的であると記述されている。最近では、1987年10月27日付合衆国特許4,702,963号に無機質被膜の薄膜を有する柔軟なポリマ包装用フィルムが記載されている。これらの無機質被膜は二酸化シリコンまたは一酸化シリコンであり、少なくともクロム、タンタル、ニッケル、モリブデン、またはこれらの材料の酸化物を同時に沈積させてあり、接着層として役立つ他にガス及び蒸気の透過率を低下させるのを援助する。例示されている層の厚みは1000及び2500オングストロームであり、真空沈積室を有するロール被膜装置によって製造されている。しかし、上記3,442,686号特許による障壁被膜の酸素透過速度特性は約 $0.2\text{ cc}/100\text{ in}^2/\text{日程度}$ であり、また水蒸気透過速度特性は約 $0.2\text{ g}/100\text{ in}^2/\text{日程度}$ である。上記4,702,963号特許に例示されている包装用フィルムはやや低い障壁特性を有しているが、酸素透過速度特性は約 $0.17\text{ cc}/100\text{ in}^2/\text{日程度}$ であり、また水蒸気透過速度特性は約 $0.07\text{ g}/100\text{ in}^2/\text{日程度}$ である。包装される材料が酸素によって極めて劣化しやすい食品、飲料、及び医療において多くの応用が存在するが、これらの値は望まれているよりはるかに高い。勿論、異なる材料の層の付加及びアルミニウム処理の両方または何れか一方によって、障壁特性を更に改善することは可能であるが、毒性を伴うこと、及び費用がかかることからリサイクルの可能性を損なうことになる。

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、小さい、または大きい基材上に、商業的に実現可能な速度で、好ましくは予め選択されたガス障壁特性を呈するよう

可能に沈積させることである。本発明の1面としての接着性シリコン酸化物基薄膜を沈積させる方法は、少なくとも3つの成分を有するガス流を準備する段階と、プラズマ内に取り外しできるように位置決めされる柔軟な基材を収納する予め排気した室内に、ガスまたはその成分の1つから誘導したグロー放電プラズマを確立する段階と、基材をプラズマ内に位置決めし、プラズマ内に流すガス流を制御しながら所定の厚み、好ましくは約1000オングストローム以下のシリコン酸化物の層を基材上に沈積せしめる段階とを具備する。沈積中、圧力は約0.1トル以下に維持する。ガス流は、揮発した有機シリコン化合物、酸素、及びヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスを含む。ガス流は、室外で有機シリコンを揮発させ、その計量された量と酸素及び不活性ガスとを混合することによってプラズマ内へ制御しながら流す。プラズマ内へのガスの流れは、不活性ガス輝線(放電線)及びプラズマ内の電子温度に対する水素(アルファ)の値を監視しながら、沈積中のガス流内の成分の量を調整することによって制御することが好ましい。流れ制御は、所定の厚みを有するシリコン酸化物層を沈積させることを含む。本発明の薄膜は、良好なガス透過障壁特性を有する実質的に不活性な薄膜を望み応用に對して、大きい、または小さい種々の基材上に制御可能なように沈積させることができる。ガス透過特性が薄膜の厚みの関数であり、驚くべきことには最高の障壁特性を与える最速範囲が存在し、この最速範囲外では、つまり薄膜がこの範囲より厚くても、または薄くても望ましい障壁特性が得られないことが分かった。本発明の別の面である物品は、ある表面を限定する柔軟なポリマ基材と、この表面によって担持されている薄膜とからなる。ポリマ表面と薄膜とは一緒になって約 $0.1\text{ cc}/100\text{ in}^2/\text{日以下}$ の酸素ガス透過率を呈し、また薄膜の厚みは約1000オングストローム以下、より好ましくは約600オングストローム以下であり、最も好ましい約100乃至約400オングストロームに於て被膜した表面の酸素透過率は約 $0.04\text{ cc}/100\text{ in}^2/\text{日以下}$ になる。この物品は、医療応用における血清及び血液袋、酸素に極めて敏感な食品の包装のように、優れた酸素及びガス障壁特性を有する不活性で、且つ柔軟な包装を必要とする場合に有用である。

【実施例】本発明は、硬く、接着性があり、実質的に無機質で、且つ優れたガス障壁特性を有するシリコン酸化物基薄膜を沈積させる方法を提供する。このような薄膜を本発明により種々の基材(柔軟な及び堅固な)上に沈積させたところ、好ましいことには柔軟な基材の場合薄膜の厚みは約1000オングストローム以下であった。

“柔軟な基材”とは一般に約10ミル厚以下の基材をいう。極めて薄い薄膜は良好な蒸気障壁特性を呈し、また厚い薄膜を得ることができるが通常は厚い薄膜は柔軟な基材上における蒸気障壁応用に対しては望ましいもの

ではない。本発明によって被膜される柔軟な基材は所望の応用に依存して変化しよう。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) またはポリカーボネート (PC) 樹脂のような食品包装に有用な種々の柔軟なプラスチックを本発明によって被膜して、酸素、二酸化炭素または水分の浸透を防ぐことができる。柔軟な基材の厚みは約10ミルまでではあるが、食品包装応用におけるこれらの基材の厚みは通常は約0.5〜1ミルである。プロセスの最初の材料は有機シリコンであるが、結合分析から明白のように、薄膜は実質的に無機質である。しかし、後述するように、もし望むならば、本発明によって沈積される典型的な実質的に無機質のシリコン酸化物基薄膜は、高度の橋かけ結合 (フーリエ変換赤外分光器、即ちFTIRによって決定) であることが特徴としている。本発明の方法は、予め排気した室内において、少なくとも3つの成分、即ち揮発した有機シリコン成分と、酸素成分と、不活性ガス成分とを含むガス流からグロー放電によって遂行される。揮発した有機シリコン成分を有する酸素成分と不活性ガス成分との組合わせが、薄膜の硬さ特性を著しく増加させることが分かった。酸素だけと組合わせた有機シリコン、またはヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスだけと組合わせた有機シリコンを用いて作られた薄膜の硬さは、ASTM D3633-74 (薄膜の硬さの標準試験方法) ペンシル試験による測定では2または3にしか過ぎない。これに対して本発明によって作られた薄膜の同じ試験による硬さは約7乃至約9+である。これらの数値は0乃至10に目盛られており、ASTM D3633-74に従って傷付た場合、0は最小のかき傷抵抗を意味し、10は被膜に何等の損傷もないことを意味する。従って本発明による薄膜は、酸素または不活性ガスの何れかと組合わせた揮発した有機シリコン成分を沈積させた薄膜に対して、典型的には2乃至3倍の硬さを有していることになる。ガス流のための適当な有機シリコン化合物は、ほぼ周囲温度において液体であり、揮発した時の沸点は周囲温度より高い。これらには、メチルシラン、フェニルシラン、フェニルシラン、ヘキサメチルジシラン、1,1,2,2-テトラメチルジシラン、ビス (トリメチルシリル) メタン、ビス (ジメチルシリル) メタン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルジシラン、ジビニルトリメチルジシロキサン、ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、及びトリビニルペンタメチルトリシロキサンが含まれる。有機シリコンの中で好ましいのは、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、メチルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン及びヘキサメチルジシランである。これらの好ましい有機シリコン化合物の沸点は、それぞれ101°C、55.5°C、102°C、123°C、及び127°Cである。揮発した有機シリコン成分は、室内へ流し込む前に酸素

成分及び不活性成分と混合することが好ましい。このように混合されるガスの量は、ガス流成分の流量比を調整可能なように制御するために、流量制御装置によって制御する。沈積中のガス流の有機シリコン化合物及び酸素は、例えば流量比を約1.7:1とすることができ、ガス流内の不活性ガスは好ましくはヘリウムまたはアルゴンであり、より好ましくはヘリウムである。不活性ガスがヘリウムである場合、有機シリコン、酸素及び不活性ガスの適当な流量比は約1:0.6;1.2である。しかし、もし望むのであれば、他の流量比であっても差し支えない。ガス流に必要な有機シリコン、酸素及び不活性ガスの他に、少量の (有機シリコンに対して約1:1より多くない、より好ましくは有機シリコンに対して約0.4乃至0.1:1) またはそれ以上の付加的なガス状の化合物を含ませて特に望ましい特性を得てもよい。例えば、プロピレンのような低炭化水素を含めると、沈積された薄膜に屢々要求される多くの特性 (光透過性を除く) が改善され、結合分析によれば薄膜は本質的に二酸化シリコンであることを示す。しかし、メタンまたはアセチレンを使用すると、本質的にシリコンである薄膜が得られる。ガス流に少量のガス状酸素を含めると、沈積速度が増し、ガラス上の光の透過及び反射特性が改善され、N₂の量に伴って屈折率が変化する。ガス流に亜酸化窒素を付加すると沈積速度が増し、光学的特性は改善されるが、薄膜の硬さが低下する傾向を見せる。特に好ましいガス流組成は、2乃至40 SCCMのO₂と、40乃至60 SCCMのHeと、1乃至10 SCCMのプロピレンと、5乃至20 SCCMのN₂を有するものである。本発明の方法を実施する場合には、予め排気した室内にグロー放電プラズマを確立させる。このプラズマは1またはそれ以上のガス流成分から誘導し、より好ましくはガス流自体から誘導する。所望の基材をプラズマ内に、好ましくは閉じ込められたプラズマの近傍にう位置決めし、ガス流を制御しながらプラズマ内に流す。基材は、所望の薄膜厚が得られるように十分な回数にわたって、閉じ込められたプラズマの近傍でプラズマに近づけたり遠ざけたりされる。本発明の方法は、比較的高電力と極めて低圧で実施することが好ましい。即ち、例えば殆どの薄膜は約1000ワット (40 kHz) で作成されたが、あるものは375ワット (13.56 MHz) で、またあるものは直流300ワットで作成された。沈積中、圧力は約100ミクロン (0.1トル) に維持すべきであり、好ましくは薄膜沈積中の室圧は約8乃至40ミクロンとする。基材は装置から電気的に絶縁し (プラズマ内にある時の "電氣的" 接触を除く)、沈積中は約80°C以下の温度である。即ち基材を計画的に加熱することはいない。流れの制御は所望の薄膜特性によって異なるが、好ましいのは不活性ガス輝線とプラズマ内の電子温度に対する水素 (アルファ) の比を監視

することである。本発明を実施できる真空装置の概要と、好ましい診断方法とに関して以下に説明する。

装置の概要

図1に概要を示す装置は、閉じられた反応室11を含み、この室内にプラズマが形成され、またな基材の上に材料の薄膜を沈積させるために基材13が配置される。基材13は、金属、ガラス、プラスチック、その他の被膜される材料のような真空中に耐え得る材料である。またはそれ以上のガスを、ガス供給装置15によって反応室へ供給する。電源17によって電界を発生させ、圧力制御装置19によって低圧を維持する。プラズマの可視及び近可視(特に紫外範囲)放出を結合する適切な技法で光ファイバ光伝送媒体23を通して光放出分光分析計24を反応室11に接続する。反応室の側壁に石英の窓26を設けて、プラズマ放出を外部の光媒体に結合するのに使用する。コンピュータ制御部分を含む装置制御装置25は、装置からステータス情報を受信し、装置へ制御命令を送信するように装置の他の各成分に接続されている。図1の装置においては、反応室11はプラズマ強化型化学蒸着(PECVD)またはプラズマポリマ化プロセスの何れかを遂行するのに適切な型である。図1の装置の若干の成分に関し図2に基づいてPECVDまたはプラズマポリマ化プロセスの例によって詳細に説明する。反応室11は分離ゲート弁31によってロードロック区画27とプロセス区画29とに分割されている。圧力制御装置19は、弁35によってロードロック室27に通じている機械ポンプ33を含む。圧力制御装置は、拡散ポンプ37及び39と、付属する機械ポンプ41をも含む。拡散ポンプ37は、分離ゲート弁43及び調整可能なバッフル45を通してロードロック区画27に通じている。同様に、拡散ポンプ39は分離ゲート弁47及び調整可能なバッフル49を通してプロセス室29に通じている。バッフル49は、被膜プロセスが遂行されている間内部圧力を所望値に維持するために、装置制御装置25によって制御される。被膜される基材は、まず弁31を閉じてからロードロック区画27内にロードされる。次に機械ポンプ33が高真空領域に殆ど近い圧力まで減圧する。その段階拡散ポンプ37が作動して圧力を更に下げ、約 5×10^{-6} トルにする。PECVDまたはプラズマポリマ化プロセスの場合の動作圧力は、典型的には30ミクロン付近であり、これは反応室内へプロセスガスを流入させ、バッフル49を使用して拡散ポンプ39を絞ることによって達成される。ローディング及びアンローディング中、拡散ポンプ39は沈積区画即ちプロセス区画29を動作圧力に維持する。ロードロック区画27をベース圧力まで減圧してから、弁31を開いて基材13をプロセス区画29内へ移動させる。プラズマが形成されている領域51を通して基材13を前後に運動させる手段が設けられている。説明中の例示装置では、これは電気的に絶縁するオリングスパー

サを有し基材を保持するアルミニウム製の複数のローラ53によって達成する。これらのローラまたは類似材料は電動機源(図示せず)によって駆動され、それらの軸を中心として制御された速度で回転することで基材を移動させることになる。沈積中、基材13上に所望の均一の厚みの薄膜を形成させるために、基材13を複数回にわたってプラズマ51を通して前後に通過させることができる。代替として、またより好ましくは、ロール被膜装置を使用して1回の通過で再現可能な厚みの被膜を得ることができる。磁気構造55と陰極57とからなるマグネトロンが区画29内に位置決めされている。電源17の出力は、陰極57と反応室11の金属製本体との間に接続されている。マグネトロンは、適切なガスがプロセス区画29内に導入されると領域51内にプラズマを発生させるための磁界及び電界の組合わせを作る。基材13は電気的に絶縁され、プラズマ領域51を直接通過する。領域51内にプラズマを形成させるのに必要なガス成分は、導管59によって沈積室(正確にはプロセス区画)29内に導入される。長手方向に複数のガス供給ノズルを有する管(図示せず)が、室29の幅(図2の紙面へ入る方向)を横切って位置決めされている。供給管から拡散ポンプ39まで沈積室29内を流れるガス流を、図2では破線で示している。ガスは、プラズマ領域51のポンプ39に近い方の側面に導入すると好ましくことが分かった。しかし1以上の拡散ポンプ39を使用してガスの導入をポンプに対して平衡させてもよい。マグネトロン側の1対のバッフル61及び63は、ガス流をプラズマ領域51内に閉じ込めるのを援助することができる。勿論、導管59に接続される特定のガス供給装置15の数は、どれ程多くのガスを混合するのか、及びこれらのガスの性質に依存する。図2の例では、2つの分離した高圧のガスの領域65及び67を使用しているが、他のプロセスではこれらのガスの数を少なくしたり、付加したりすることは差し支えない。また、この特定の例には、気化させる液体材料の源69が設けられている。気化装置71(これも流れを制御する)は、装置制御装置25からの制御信号に従って入力導管59への所望の蒸気流を供給する。同様に、高圧ガス65及び67は、それぞれ個別に制御されている流量計73及び75を通して送給される。プラズマ51の、従って基材13上に沈積される薄膜の重要な制御は、導管59を通して沈積室29内へ流入する各ガス成分の特性を調節する能力によって与えられる。流量計73及び75、及び気化装置71はそれぞれ通過するガスの流量に比例する電気信号を装置制御装置25へ供給し、また装置制御装置25からの信号に応じて流量を調節し、制御する。プラズマ診断及び制御

この節で説明する装置と手順の主目的は、均一な特性を有する薄膜を再現可能なように生産する連続的、且つ商業的に実施可能なプロセス内に使用するために図1

及図2に関して説明した装置を適合せしめることである。このような装置の特定例を図3乃至図9に基づいて説明する。この実施例では液体69は有機シリコンであり、加圧ガス65及び67はそれぞれ酸素及びヘリウムである。例として選択した有機シリコンはヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)であり、その構造を図4(A)に示す。この例示PECVDプロセスによって製造された薄膜は極めて硬く、耐き傷性があり、光学的に澄んでおり、そして基材に良く接着する。以下に特定例に関して説明する診断及び制御は、他の特定プラズマプロセス及び薄膜沈積プロセスにおける開始ガス材料へ広く且つ一般的に適用される。図3は、上述したガスの組合わせによってプロセス室29内で形成されたプラズマから、図1の分光分析計21によって得た光学的放出スペクトルの例である。測定された3つの強い輝線強度はプラズマの特性を診断するのに使用され、次いでプラズマを所望の状態に維持するために必要なガス状組成の相対的な割合を調整するために使用される。これらの線は、波長約657.1nmの水素アルファ線81と、波長約486.1nmの水素ベータ線と、波長約501.8nmのヘリウム線85である。これら3つの放出ピークはスペクトルの周囲部分の強度に対して極めて強く、また帯域幅が極めて狭いから、分光分析計21の解像能力は1nmであればよく、これは市販の計器の解像力の範囲に十分入っている。未知の変数及び不要の光学信号雑音の効果を排除するために、これらの強度レベルの比を使用してプラズマの診断及びプロセスの制御を行う。この例では、水素アルファ線81の強度と、ヘリウム線85の強度との比を使用して気化装置71を通るシリコン源材料蒸気の流量を制御している。この比が参照値を超えるとコンピュータ制御装置25は気化装置71に、他のガスの流量に影響することなくシリコン材料蒸気の流量を低下せしめる。またもしこの比が参照値より低くなると気化装置71が間違ったシリコン源材料蒸気の流量を増加させる。使用される第2の比は、プラズマ内の単一の原子または分子種の2つの輝線の強度の比である。この特定例では、水素アルファ線81の強度と、水素ベータ線83の強度とを使用している。後述するように、この比はプラズマの平均電子エネルギー(平均電子温度 T_e)に比例する。この比またはそれから計算される T_e が参照値を超えると、コンピュータ制御装置25は流量計73に、シリコン源蒸気またはヘリウムの流量に影響を与えることなく、酸素の流量を増加させる。もし強度比またはそれから計算された T_e が参照値より低くなると、酸素の流量は減少せしめられる。酸素の割合が高くなると、このガス状混合体の主電子源である原子水素との組合わせによって、平均電子エネルギーが低くなるものと考えられる。ここで例示プラズマの性質を検討し、輝線強度比の関係について説明する。図4(A)はシリコン源蒸気分子を示す。部分Si-O-Siを基

材上に沈積させることが望ましい。図4(A)に示しているように、シリコン原子と酸素原子との結合エネルギーは、この分子内の他の結合より遥かに高い。この結合強度は、8.31電子ボルトである。シリコン原子とメチル群 CH_3 との間の結合は4.53電子ボルトである。図4(B)は、3.51電子ボルトの炭素/水素結合を有するメチル群を示す。従って、シリコン源分子と衝突する高エネルギー電子が分布しているプラズマ内では、電子と分子との衝突がSi-O-Si成分に影響を与えずに分子の残骸からメチル群または水素を破砕させる確率が低い。プラズマ内に導入される酸素は、水素及び炭素と化合して種々のガス及び蒸気成分を形成し、これらが拡散ポンプ39を通してプロセス室29から排出されるものと考えられる。これは、プラズマ内の電子の母集団の恩恵である。この例では、沈積した薄膜から炭素を最小にする、または完全に排除することが望ましい。無機質薄膜がゴールなのである。プラズマ内の電子の母集団のエネルギーの理論的マックスウエル分布を図5に示す。実線曲線87は1つのこのような分布を示している。曲線87によって表されている電子母集団は平均エネルギー T_e を有している。電子の母集団がより高いエネルギーを有している場合には、破線89で示すようにエネルギー分布が移動するが基本的形状は保っている。同様に、もし電子の母集団の総合エネルギーが低下すると、鎖線91で示すように、曲線は低い位置に移る。図5から、電子エネルギー分布曲線の適切な位置は、Si-O結合を破るのに十分なエネルギーを有する電子の密度が、Si-O結合を望ましくなく破るのに十分に大きいエネルギーを有する電子の密度よりも遥かに大きいところであることが分かる。図5の曲線の形状から、縦軸の電子密度目盛りが対数目盛りであることを考えれば、このような箇所が実際に存在することが分かる。実際に、実線87によって表される分布は、 T_e が1.0eVをやや超えていることが望ましいこの例においてはほぼ最適であることが分かった。また図5には、図3で説明した3つの輝線も示してあることに注目されたい。水素アルファ線93は約12電子ボルトに位置しており、水素ベータ線95は約12.7電子ボルトに位置しており、そしてヘリウム線97は約23電子ボルトに位置している。これらのエネルギーは、原子がその励起状態から緩和する時に監視している波長の放射を放出するに水素またはヘリウム原子が自由電子との衝突によって吸収しなければならぬエネルギーを表している。図6は、このことを示す水素原子のエネルギー図である。12.0電子ボルト以上の電子との衝突はその原子を励起し始め、その電子をグラウンドエネルギー量子レベル $n=0$ からより高いエネルギー量子レベル $n=3$ まで移動させる。この励起された電子が次に低いエネルギー量子レベル $n=2$ へ移ると、水素アルファ波長線光子が放出される。同様に、励起された水素原子が12.73電子ボルトより大きいエネルギーの電子と衝

突すると、その励起された状態 $n=4$ エネルギー量子レベルから緩和されて $n=2$ エネルギー量子レベルへ戻り、この時水素ベータ波長線光子を放出する。その結果、これらの水素輝線の強度はこれらのエネルギーレベルを有するプラズマ内の電子の密度に比例する。従ってこれらの水素輝線の強度比がこれらの密度の比を表すのである。これはマックスウェル電子密度曲線をこれらの2点に実効的に適合可能なため、これから平均電子温度 T_e を決定することができる。しかし、図5の電子エネルギー曲線の高エネルギーの“尾”は望ましく分離して測定される。曲線によって表される電子密度はエネルギー分布曲線の主部内のエネルギーレベルにあるから、水素線強度比は曲線の残余を限定するのに適している。しかし高いエネルギーレベルにおける密度分布は、同時に極めて低いレベルまで低下できる。これは無効なエネルギー結合によるものと考えられる。従って、高エネルギーレベルにおける分離した測定も遂行されるのである。この例では、ヘリウム輝線が選択され、これは参照としての水素線の1つ、好ましくは水素アルファ線との比がとられる。この望ましい比は沈積プロセスに先立って決定され、測定された比はこの標準と比較され、必要な調整を実時間で行う。図5の曲線の“尾”によって表される高エネルギー電子の量は、これが高度の薄膜機材結合によって沈積される薄膜の硬さを改善することが知られているから基材上に直接衝突する場合には一般的に望ましい。薄膜内の応力も減少し、その結果薄膜の基材への接着が良好になる。プラズマ内のヘリウム線強度に対する水素アルファ線強度の比が低いのはこれらの望ましい結果を予測している。この第2の比を形成するに当たってヘリウム輝線を使用することは、ヘリウムが不活性であることから有利である。このガスはプラズマの他のガス成分と化合しない。どの不活性ガスもこの有利さを有しており、曲線の“尾”部分内に輝線を呈する。この例では不活性ガスは主として、電界の確立によってプラズマが点弧する時に初期電子源を助長するために使用されている。しかし不活性ガスはこの付加的な診断にも使用される。測定された強度と比とから、遂行されるプロセスのために図5の電子エネルギー分布曲線を変更する必要があることが決定されると、それは多くの方法で遂行される。電源17の励起周波数を増加させて行くと、電子の平均エネルギーは少なくとも電子が急速に変化する電界に追従できなくなる点まで増加する。電源17の電力は沈積室の精密なジオメトリに依存して電子エネルギー分布に影響を与え、電力を増加させると電子エネルギーが増加する。調整できる別の変数は、プラズマ内の分子の滞留時間を変化させ、衝突の機会を増加させる合計ガス流である。区画29内の圧力もある範囲内で分子エネルギーに影響する。しかしこの特定の例で使用した技術はこれらの変数を一定レベルに保ち、代わりに反応区画29内の個々のガスの流量を変えている。アルファおよびベータ水素輝線

強度の比から平均電子温度 T_e を決定することは極めて重要である。プラズマの電子温度をその放出スペクトルから決定することも提唱されているが、不可能ではないにしても極めて困難である。電子温度と特定の輝線の強度との間の数学的關係は以前から知られていた。しかし、これらの数学的關係もプラズマ内の分子及び電子密度のような付加的な未知数を含んでいる。このように多くの未知数を含んでいると、これらの式を使用して輝線の強度から直接電子温度を正確に決定することは不可能である。しかし、プラズマ内の単一の種からの2つの輝線の強度の比をとれば（水素のアルファ線とベータ線との比をとるように）、これらの他の変数は数学的に消去され、結果には影響しなくなる。この計算は“コールド”プラズマを想定しており、平均イオンエネルギーは平均電子エネルギーと比較してきわめて低い。図7乃至図9は、3つの輝線の強度を監視し、電子温度分布を受け入れ可能な範囲内に維持するのに必要な個々のガス成分を調整する制御用コンピュータプログラムの流れ図である。図7乃至図9のプロセスは幾つかの機能モジュールに記述されている。最初のモジュール101は所望のプラズマパラメータと実際に存在しているプラズマパラメータの両方の情報を要求する。図示のように、所望平均電子温度 T_e を入力し、次いでプラズマ内に何が存在するかを計算することが好ましい。何故ならば、これはプロセス操作員に既知の量を扱わせることができるからである。しかし T_e は水素アルファ輝線と水素ベータ輝線との比に比例するから、この比自体はより簡単に図示の流れ図で T_e が出ているところと置換できる。それはプロセスが調整される線強度比のところである。もし装置のあるパラメータとして好ましい T_e が維持されていれば、段階103はその量を計算する。1989年12月19日付合衆国特許4,888,199号の付録には、段階103に示した2つの計算を遂行するアップルマッキントッシュコンピュータ用のBasic言語の源コードが記載されている。実際の量及び所望の量を装置が入手すると、処理アルゴリズムの次のモジュール105は水素アルファとヘリウム輝線との強度比を調べる。最初の段階107は実際の比と所望の比とを比較する。もしそれらが範囲内であれば、処理段階105は完全に省略され、図8の次のモジュール117の段階109へジャンプする。しかしもし所望の比と実際の比が等しくなければ、段階111は気化装置71に、比較される比が互いに近づく方向に変化するようにシリコン源蒸気の流れを調節させる。モジュール105の段階113は、計算された電圧が気化装置71の範囲内にあるか否かを調べる。もし範囲内であれば、処理は段階109へ進む。もし否であれば、モジュール105の処理ループが再度遂行される。もし第2の計算によっても電圧が気化装置71の範囲内になければ処理は停止され、段階115に示すように誤りメッセージが操作員に対して表示される。シリコン源

蒸気流量が調節されると、次の処理モジュール117は所望のT₁と実際のT₂との比較にตอบสนองしてプラズマへの酸素の流れを調節する。もしこれらの量が許容範囲内であれば、処理ループは最初のモジュール101へループバックしてデータ取得と比較機能とを再び遂行し、プログラムの残数を進む。このようにプラズマ特性を常時監視することによってプラズマを実時間で制御することができ、均一な薄膜を得ることができ、そして基材毎の薄膜の特性の再現性が良好になる。プログラムモジュール117はモジュール105と全く同様に動作する。もし酸素供給流量計のために新たに計算された電圧がその流量計の範囲内にないことが段階119によって決定されれば、もう一度計算が行われる。もし電圧が2度目も範囲内になければ、処理は停止され誤りメッセージが表示される。しかし新しい酸素流量計制御電圧がその範囲内にあるものとすれば、処理は最初のモジュール101へ戻される。処理モジュール101、105及び117は合計4回遂行されてしまうまで繰り返される。4回繰り返した後、もし最後の計算ループがさらなる調整を酸素流量計に求めれば、次のモジュール121(図9)が遂行される。シリコン源及び酸素流量調整を4回繰り返した後、他の調節を遂行しなければならない。勿論、次の計算モジュール121へ進む前に許される処理サイクルの正確な数は変化させることができる。モジュール121もT₂を調べるが、この場合はプラズマ室へのヘリウムガス流の調整のためである。不活性ガスを増加させるとより多くの電子が供給され、ガスを減少させると電子の数も減少する。モジュール105及び117におけるのと同様に、モジュール121の段階123はヘリウム流量計のために計算された電圧を調べる。ヘリウム流に対して適切な調整が行われてしまうと、処理は再び最初のモジュール101へ戻ってサイクルを再開する。勿論、説明したプロセスの細部には多くの変化が考えられ、そのようにして実施される基本的な線路監視技術によって得られる長所を犠牲にすることなく変更して差し支えない。これらの技術は他のガスに対するものも使用される。電源17の電力及び区画29内の圧力のプラズマ入力変数は上記アルゴリズムには自動的に調整される量として含まれていない。これらの量は少なくとも大い処理パッチに対して固定しても満足できることが分かったからである。これは制御装置25が所望の電力及び圧力に設定することによって好ましく達成される。制御装置25には、もし設定した定レベルを維持する必要があるば、これらの量を監視し調整する標準能力が与えられている。

マグネトロン構造

プラズマ室29内で使用されるマグネトロンは通常のブレーナマグネトロンの形状であってよく、その概要を図10に示す。図10(A)に示す磁石構造5は垂直断面図である。この構造は紙面に垂直な方向に伸びている

のである。図10(A)の構造は平衡型マグネトロンと呼ばれる。その磁力線131は全て外側のS極と中央のN極との間を走っている。周知のように、電子及びイオンは陰極とプロセス室の金属容器とによって形成される磁界力と電界力との組合せの影響を受けて磁力線の周囲をらせん状に、且つ磁力線に沿って走行する。陰極57は一般にチタンまたは石英製であるが、図2の沈積装置内で使用される圧力が高いためにスパッタリングは防止される(スパッタリングの圧力は1乃至5ミクロン)。代替として、図11に示すように図2の装置に不平衡型マグネトロンを使用することができる。外側磁石133及び135は中央の鉄芯磁心137と組合わされている。S極だけが陰極57に対して位置決めされており、N極は陰極から離れて配向されている。その結果磁力線の大部分はS極領域とN極領域との間を伸びる道に長い経路を走る。磁力線の僅かな部分だけが直接外側のS極面と中央の鉄心磁心との間を伸びる。その結果図11の磁力線139のような磁力線のパターンは基材13に向かい、それらの大部分が基材13の表面に実質的に垂直となる。これは、沈積された薄膜の若干の特性、例えばその硬さを改善することが知られている。また沈積速度は、図10の平衡型マグネトロン構造よりも図11の不平衡型マグネトロン構造の方が遙かによいことが分かった。平衡型マグネトロン及び不平衡型マグネトロンはそれぞれ図10(B)及び図11(B)に示すように陰極を横切る相対磁界強度分布を有している。図10(B)に示すように、中心における磁界強度は外側磁極の磁界強度の2倍である。しかし図11(B)の不平衡型磁石の場合には、中心磁界強度は各外側磁極の磁界強度に比して極めて弱い。陰極を横切る磁界強度分布のこの差が、磁力線139に異なる分布をもたらすのである。図10(A)及び図11(A)のマグネトロン構造は電源17の低周波動作に適している。周波数の例は40kHzである。しかし、数MHzの高周波のような遙かに高い周波数での動作から得られる長所もある。このような高周波装置の概要を図12に示す。マグネトロン5は上述の平衡がたであっても不平衡型であってもよいが、不平衡型が好ましい。この場合陰極57は非導電性の石英材料製である。高周波発生器141の出力はロッド143によって陰極57に結合する。陰極57におけるインピーダンス不連続による反射を最小にするために、高周波発生器141とロッド143との間にインピーダンスマッチング回路網145を挿入する。

気化装置の構造

本発明を実施するのに好ましい気化装置が1989年7月11日付合衆国特許4,847,469号に記載されているので参照されたい。

実験

以下に例示する全ての沈積は、ロールトゥロール装置及

び2つの拡散ポンプを有する Airco Solar Productus ILS-1600 研究被膜装置を使用以下に概要説明する手順により実施されたものである。ロードロックを含む室は約 3×10^{-5} トルより大きくないベイス圧まで排気し、被膜すべきロールを装置内に配置した。一方気化装置は 100°C の一定温度まで加熱して有機シリコンを蒸発させたがガス入口が開かれるまでは室と分離してあった。気化装置は有機シリコンの流量の読みを所望値に設定した。付加的な成分の流量も所望値に設定し、拡散ポンプ上のバップルを調整することによって室内の圧力を所望値に調整した。室内の圧力を安定させた後、電源を投入して所望の値に調整し、それによって室内にグロー放電プラズマを確立させた。圧力を再び安定させ、必要ならば調整した。所望のプロセス条件(電源の電力、電流及び電圧、室の圧力、ガス流、及び気化装置圧力)を選択した。適切な水素(アルファ)対不活性ガス比を見出すために制御プログラムからの放出スペクトルを使用した。室内へのヘリウム及び酸素流を、所望の水素(アルファ)対不活性ガス比が得られるまで調整した。次いで診断方法に従ってプロセス条件を監視し続け適切な調整を行いながら、ロール被膜装置によって基材をプラズマ領域を通して輸送し、所望の厚みの被膜を施した。所望の薄膜を得た後、装置の運転を停止し、被膜された基材を除去した。以下、次のような略語を使用することとする。

PET : ポリエチレンテレフタレート
 TMSO : 1, 1, 3, 3 テトラメチルジシロキサン
 SCCM : 標準立法センチメートル/分
 ipm : インチ/分
 H α : 657 nm における水素アルファ輝線

例1. 本発明の実施例を、0.5 ミル厚の PET 基材上

に形成させた。使用した有機シリコンは TMSO であった。選択したプロセス条件は;

電力: 460 ワット

電流: 0.97

電圧: 467

室圧: 37 ミクロン

ガス流組成: TMSO (15 SCCM); O $_2$ (45 SCCM); He (90 SCCM)

気化装置圧力: 200 トル

水素(アルファ)対不活性ガス比: 0.58

線速度: 18 ipm

この薄い、柔軟なプラスチック基材上の本発明の薄膜の被膜の厚みは 200 オングストロームより薄いかまたはほぼその程度であり、測定された酸素ガス透過率は約 0.04 cc/100 in 2 /日よりやや低く、水蒸気の透過率は約 0.04 g/100 in 2 /日であった。シリコン酸化物の O:Si 濃度比は約 2:1 であった。薄膜の厚み及び組成は、FTIR 及び化学分析用電子分光法(ESCA)の両方または何れか一方によって決定した。

例2. 柔軟な基材上の本発明の薄膜のガス透過特性は薄膜の厚みの関数であるが、薄い柔軟な基材上によりよいガス透過特性を得るために、より厚い薄膜は必要ではない。基材に依存して、最大の障壁特性が得られる最適厚み範囲が存在することを発見したのである。0.5 ミル厚の PET 基材上に本発明に従って種々の厚みの薄膜を被膜してそれらの酸素透過率を測定した。有機シリコンは TMSO であった。これらの薄膜は例1と同じようにして形成したが、異なる厚みを得るために沈積時間は制御している。表1に、異なる厚みとそれぞれの酸素透過率を示す。

[表1]

表1

被膜厚(Å)	酸素透過率(cc/100 in 2 /日)
1969	1.24
1400	0.19
1000	0.12
400	0.06
133	0.04
33	1.96
16	4.14
0	7.00

表1のデータから、被膜されていない薄い PET フィルムの酸素透過率は $7 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ であり、一方本発明による被膜(但し厚みは僅か16 オングストローム

ムにしか過ぎない)はこの酸素透過率を約40%低下させる。しかし、特に興味深いのは、最良の障壁は被膜厚が133及び(僅かに劣るが)400 オングストローム

において得られ、より厚い被膜でさえ133-400オングストローム範囲の被膜より酸素透過に対する障壁が劣るという事実である。このデータは、柔軟な材料に付着せしめた時の本発明の被膜が、従来の典型的な無機質基被膜に見られる厚みより大幅に薄くした厚みでありながら、優れたガス障壁性能を有する薄膜蒸気障壁を提供していることを示しているのである。これらのガス障壁は薄厚で達成することができるので、本発明を実施する際の生産処理量を高め、関連する費用を低下させることができる。以上に本発明の特定実施例を説明したがさらなる変更が可能であり、一般に本発明の原理によるこれらの変更、応用、使用は本発明の範囲に含まれることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するのに有用なプラズマ装置の概要図。

【図2】プラズマ沈積室及び関連設備の概要断面図。

【図3】プラズマの放出のスペクトルの例。

【図4】(A)、(B)及び(C)はプラズマ強化型化学蒸着プロセス例に使用されるガスの分子の成分の結合を示す図。

【図5】例示プラズマ内の電子エネルギー分布を示す図

【図6】プラズマ内の単一の種のエネルギーレベルの例。

【図7】測定されたプラズマスペクトルにตอบสนองしてプラズマプロセス入力変数を制御するコンピュータプログラムの流れ図。

【図8】測定されたプラズマスペクトルにตอบสนองしてプラズマプロセス入力変数を制御するコンピュータプログラムの流れ図。

【図9】測定されたプラズマスペクトルにตอบสนองしてプラズマプロセス入力変数を制御するコンピュータプログラムの流れ図。

【図10】(A)及び(B)は図2の装置に平衡型マグ

ネトロンの使用を示す図。

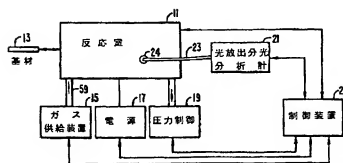
【図11】(A)及び(B)は図2の装置に不平衡型マグネトロンの使用を示す図。

【図12】電界を高周波発生器によって発生させる場合の図2の装置内のマグネトロンへの別の接続方法を示す図。

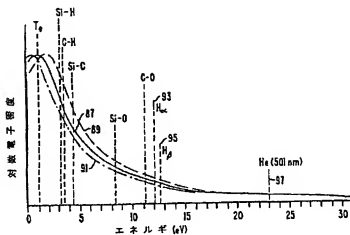
【符号の説明】

- 11 反応室
- 13 基材
- 15 ガス供給装置
- 17 電源
- 19 圧力制御装置
- 21 光放出分光分析計
- 23 光伝送媒体
- 25 装置制御装置
- 27 ロードロック区画
- 29 プロセス区画
- 33 機械ポンプ
- 37 拡散ポンプ
- 39 拡散ポンプ
- 45、49、61、63 パツフル
- 51 プラズマ（発生領域）
- 53 ローラ
- 55 マグネトロン磁気構造
- 57 陰極
- 59 導管
- 65、67 ガス源
- 69 液体源
- 71 気化装置
- 73、75 流量計
- 141 高周波発生器
- 145 インピーダンスマッチング回路網

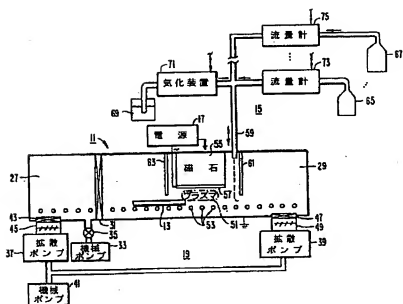
【図1】



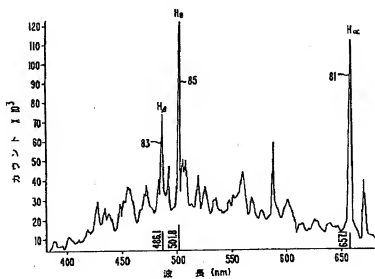
【図5】



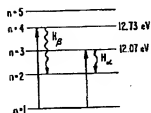
【図2】



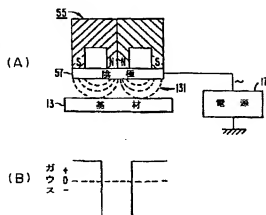
【図3】



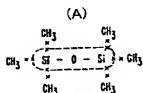
【図6】



【図10】



【図4】



(B)



結合強度：

- 3.51 eV

(C)



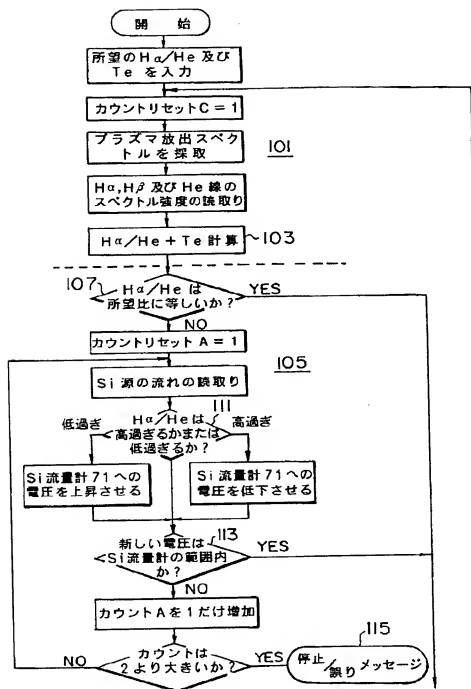
結合強度：

- 6.31 eV

【図12】

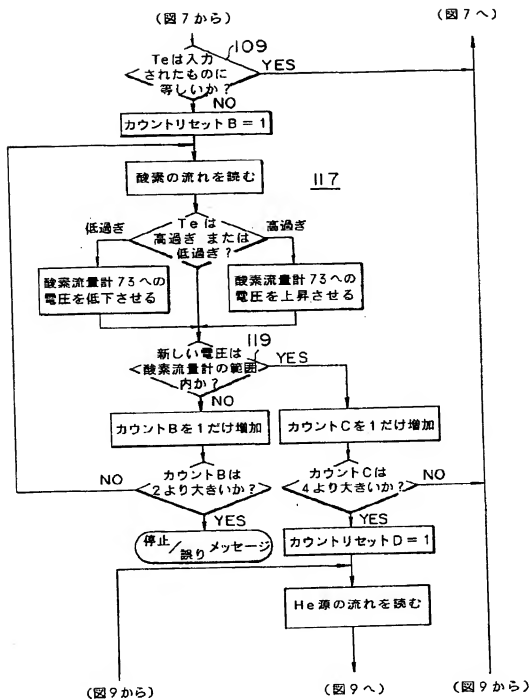


【図7】

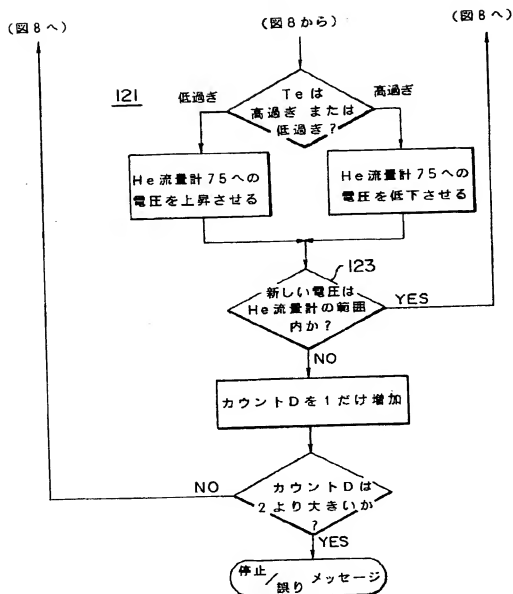


(図8へ) (図8から)

〔図8〕



【図9】



【図11】

